

## Process for preparing a substantially crystalline sodium aluminosilicate

Patent Number: ☐ US4248847

Publication  
date: 1981-02-03

Inventor(s): DERLETH HELMUT; WALTER LUDWIG; BRETZ KARL-HEINRICH; KURS ARTUR

Applicant(s):: KALI CHEMIE AG

Requested  
Patent: ☐ JP53102898

Application  
Number: US19780876050 19780208

Priority Number  
(s): DE19772705088 19770208

IPC  
Classification: C01B33/28

EC  
Classification: C01B33/28B2B

Equivalents: ☐ AT361899B, AT84978, ☐ BE863665, ☐ CH634281, ☐ DE2705088, ☐ ES465937,  
☐ FR2379479, ☐ GB1548152, ☐ IT1092726, JP1305135C, JP60029644B, ☐ SE429039,  
SE7800971

### Abstract

A process for preparing a synthetic substantially crystalline sodium aluminosilicate of the zeolite A type is disclosed. The process comprises rapidly and simultaneously introducing a sodium silicate and a sodium aluminate solution under thorough agitation at a constant by volume ratio which provides for a reaction mixture the content of which is equivalent to a molar ratio of  $x' \text{ Na}_2\text{O} / 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 / y \text{ SiO}_2 / z' \text{ H}_2\text{O}$  wherein  $x'$  is from about 6.5 to about 9.0,  $y$  is from about 1.7 to about 2.2 and  $z'$  is from about 180 to about 250, maintaining the reaction mixture at a temperature of from about 70 DEG to about 100 DEG C. under stirring for a sufficient period of time, usually 1-3 hours, in order to allow the initially amorphous reaction product to crystallize and recovering the substantially crystalline product from the resulting suspension. The essential feature of the process is a continuously maintained constant molar ratio  $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{H}_2\text{O}$  throughout the reaction mixture during the entire course of the process. The resulting product exhibits a small particle size, an excellent wettability and a high calcium binding power, and is especially suited as a detergent additive.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑬日本国特許庁  
公開特許公報

⑭特許出願公開  
昭53—102898

⑮Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 01 B 33/28

識別記号

⑯日本分類  
15 J 1

庁内整理番号  
6730—41

⑰公開 昭和53年(1978)9月7日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑱主として結晶性の珪酸アルミニウムナトリウムの製造法

⑲特 願 昭53—12908

⑳出 願 昭53(1978)2月7日

優先権主張 ㉑1977年2月8日㉒西ドイツ国(DE)㉓P2705088.0

㉔発明者 ヘルムート・デアレート  
ドイツ連邦共和国ニーンブルク  
・グラーフ・ドラーケンブルガー  
・シュトラッセ79  
同 ルートヴィヒ・ヴァルター  
ドイツ連邦共和国ハノーヴァー  
・ゲレルトシュトラッセ19

㉕発明者 カール・ハインリツヒ・ブレッツ

同

ドイツ連邦共和国ニーンブルク  
・ベルリナー・リンク202  
アルトウール・クルス  
ドイツ連邦共和国ニーンブルク  
・ハイエシュトラッセ26

㉖出願人 カリ・ヒエミー・アクチエンゲ  
ゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国ハノーヴァー  
・ハンス・ベツグラー・アレー  
20

㉗代理人 弁護士 ローランド・ゾンデル  
ホフ 外1名

明 細 書

1 発明の名称

主として結晶性の珪酸アルミニウムナトリウムの製造法

2 特許請求の範囲

1. 珪酸ナトリウム溶液とアルミン酸ナトリウム溶液とを迅速かつ密接に混合することによつて良好な湿潤性及び狭い粒度分布を有する、モル組成  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$  (但し、 $x$  は 0.8 ~ 1.2 の間の値をとり、 $y$  は 1.7 ~ 2.2 の間の値をとり、 $z$  は 3.0 ~ 10.0 の間の値をとりうる)の主として結晶性の珪酸アルミニウムナトリウムを製造する方法において、短時間に同時に注意深く混合しながら珪酸ナトリウム溶液及びアルミン酸ナトリウム溶液をモル比 7 ~ 10  $\text{Na}_2\text{O} : 1 \text{Al}_2\text{O}_3 : 1.7 \sim 2.2 \text{SiO}_2 : 180 \sim 250 \text{H}_2\text{O}$  で、 $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$  の不変のモル比を維持しながら一緒にし、生じた無定形の前駆物質を攪拌下に全反応混合物中で場所的及び時間的に不変の  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$  の

モル比を維持するために 1 ~ 3 時間、温度 70 ~ 100 °C で結晶させることを特徴とする、主として結晶性の珪酸アルミニウムナトリウムの製造法。

2. アルミン酸ナトリウム溶液及び珪酸ナトリウム溶液を少なくとも 60 °C の温度に予備加熱する、特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

3. 反応溶液を、次の結晶化時間の 5 ~ 20 %、特に 5 ~ 10 % を超えない時間で装入する、特許請求の範囲第 1 項及び第 2 項に記載の方法。

4. アルミン酸ナトリウム溶液中の  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$  のモル比は 5.5 ~ 7.0 であり、 $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$  のモル比は 23 ~ 25 であり、珪酸ナトリウム溶液中の  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  のモル比は 0.6 ~ 0.9 であり、 $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$  のモル比は 10 ~ 16 である、特許請求の範囲第 1 項乃至第 3 項のいずれかに記載の方法。

5. 品出した珪酸アルミニウムナトリウムの分離後に生じる母液を原料溶液の製造のために使

用する、特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の方法。

### 3 発明の詳細な説明

10数年前から、洗剤中に磷酸塩がビルダーとして使用されている。しかし最近、廃水中の過剰磷酸塩が河川の富栄養化を惹起しうるということが確認された。洗剤磷酸塩が唯一の原因でないにしても、比較しうる作用を有する、磷酸塩の乏しい洗剤及び清浄剤を見出す実験がなかつたわけではない。しかし、トリポリ磷酸ナトリウムのような錯形成体は、洗浄工程の経過によつて極めて重要であつて、容易に他の物質によつて代替することはできない。しかしその水軟化機能だけを考慮すれば、この機能を他の水軟化性物質に引受させることができる。

従つて、水不溶性の天然及び合成珪酸アルミニウムナトリウムを水軟化のために使用することが提案された。この場合、珪酸アルミニウムナトリウムに次の要件が賦課される：

1. 洗浄液中で最適分配を保证するために、で

きるだけ10 $\mu$ 以下、特に3~6 $\mu$ の僅かな粒径。

2. できるだけ狭い粒子スペクトル。それというも余りに微細な粒子は織物に固着し、粗大な粒子は沈降する傾向があるからである。
3. 織物繊維に対する僅かな付着能。この付着能は結晶性物質の使用によつて達成され；無定形物質は付着能が強すぎるため不利である。
4. 高いカルシウム結合能。
5. 迅速に完全な作用を発揮することのできるため良好な湿潤性。

珪酸アルミニウムナトリウムの利点は、pH値、濃度及び粒径に依存するカルシウム結合能が温度の上昇につれて錯形成体と同じように低下しないことである。特定のイオン交換体を使用する場合には、むしろ拡散係数及び水和物皮膜の分解が温度の上昇につれて増加するのでカルシウム結合能の増加が観察される。

ゼオライトのうちA型のものは最高のカルシウムイオン交換能を有し、従つて洗剤製造業者

の関心はこの珪酸アルミニウムナトリウムイオン交換体に集中している。該ゼオライトは、一般に珪酸ナトリウム溶液をアルミン酸ナトリウム溶液と高められた温度で反応させることによつて製造され；結晶化は約100℃近辺の温度で数時間行なわれる。西ドイツ国特許公告公報第1038015号の方法によれば、合成モレキュラーシーブは、珪酸イオン、アルミン酸イオン及びナトリウムイオンを含有する溶液を約80~100℃に加熱し、迅速かつ密接に混合し、少なくとも5時間この温度に保持することによつて製造される。しかし、この際に生じる生成物は、洗剤における使用には満足なものではない。例えば、該生成物は水中に散布するか又は添加した後長時間濡れないままであり、塊になるか又は水面上に浮遊する（鋸屑効果）。従つて、西ドイツ国特許公開公報第2510675号には、珪酸アルミニウムアルカリとオルト磷酸又はオルト磷酸アルカリとを密接に混合し、乾燥後に粉碎することが提案されている。同様にして、湿潤性

を改良するために西ドイツ国特許公開公報第2510676号により、ペンタエリトリットが使用され、同第2510741号によればトリ磷酸ペンタナトリウムが使用され、同第2510742号によれば酒石酸が使用される。西ドイツ国特許公開公報第2345432号には、同じ目的でポリカルボン酸の添加が推奨されている。

微細な生成物を得るために、西ドイツ国特許公開公報第2333068号、同第2447021号及び同第2517218号によれば、合成混合物に剪断力を作用させる。

西ドイツ国特許公告公報第1667620号によつて、反応混合物中のアルカリ濃度が高くなると結晶化及び粒子成長が迅速に進行し、この粒子成長は適当な予防措置なしでは制御困難になることは公知である。この西ドイツ国特許公告公報は、アルカリ含量の増加が粒子粗大化を惹起すること、ならびに化学的に単一の沈殿生成物はアルミン酸塩溶液を装入し、珪酸塩溶

液を添加するときしか得られないことを教示する。

本発明の基礎をなす研究は、小さな平均粒径、狭い粒度範囲、高いカルシウム結合能、繊維に対する僅かな付着能及び良好な湿潤性の前記要件を満足する、主としてゼオライトAを含有する珪酸アルミニウムナトリウムの製造法を開発する目的を有していた。同時に、この方法は、毎日の運転において種々雑多な種類の原因によつて生じうるようなパラメータの僅かな変動に対して比較的安定であるべきである。他の要件は、僅かな工程数及び沈殿を行なつた後母液からできるだけ迅速に分離することであつた。これらの要件は、本発明方法によつて満足される。

従つて本発明は珪酸ナトリウム溶液とアルミニウム酸ナトリウム溶液との迅速かつ密接な混合によつて、良好な湿潤性及び狭い粒度分布を有する、モル組成  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$  (但し、 $x$  は 0.8 ~ 1.2 の間の値をとり、 $y$  は

1.7 ~ 2.2 の間の値をとり、 $z$  は 3.0 ~ 10.0 の間の値をとりうる) の、主として結晶性の珪酸アルミニウムナトリウムを製造する方法に関し、短時間に同時に注意深く混合しながら珪酸ナトリウム溶液及びアルミニウム酸ナトリウム溶液をモル比 7.0 ~ 10.0  $\text{Na}_2\text{O} : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.7 \sim 2.2\text{SiO}_2 : 180 \sim 250\text{H}_2\text{O}$  で  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$  の一定のモル比の維持下に一緒にし、生じた無定形の前駆物質を攪拌下に全反応混合物中で場所的及び時間的に不変の  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$  のモル比を維持するために 1 ~ 3 時間、特に 1 ~ 2 時間温度 70 ~ 100℃、特に 80 ~ 95℃ で結晶させることを特徴とする。

所望の特性を得るのに重要なのは、反応及び結晶化の間常に全反応混合物中に  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$  の不変のモル比が存在することである。該モル比は、2つの反応成分を激しく混合しながら同時に導入し、結晶化の間該反応混合物を攪拌することによつて達成され、この際に剪断力は必要でなく、むしろ多くの場合望ま

しくない。該反応溶液は迅速に一緒にすべきである。反応溶液を装入する時間は、次の結晶化時間の 5 ~ 20%、特に 5 ~ 10% を越えてはならない。

不変のモル比の維持とともに所望の特性を得るための本発明方法のもう1つの重要な特徴は、反応混合物が比較的  $\text{Na}_2\text{O}$  に富むことである。従つて、反応混合物の組成式は、次の範囲内になければならない： $7.0 \sim 10\text{Na}_2\text{O} : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.7 \sim 2.2\text{SiO}_2 : 180 \sim 250\text{H}_2\text{O}$ 。原料溶液におけるモル比には、次の値が望ましい：

アルミニウム酸ナトリウム溶液：

$\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5.5 \sim 7.0 : 1$

$\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 23 \sim 35 : 1$

珪酸ナトリウム溶液：

$\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0.6 \sim 0.9 : 1$

$\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 10 \sim 16 : 1$

2つの溶液を混合する前に別個に少なくとも 60℃、特に 80 ~ 95℃ に加熱するのが有利であるが、必須条件ではない。この予備加熱は

、反応器中の混合物を迅速に反応温度にもたすことができる場合には省略することができる。

反応成分の激しい混合の間に、あとで結晶化工程において生じるモレキュラーシーブの十分に規定された粒子特性を有する無定形の前駆物質が形成する。反応器中での攪拌により懸濁液は、沈殿の開始から母液の分離が終るまで本発明方法に特徴的であるような場所的及び時間的に不変のモル比に維持される。剪断力を生じる特別な装置は必要でない。結晶化の終了は所定の反応条件によつて定まり、X線干渉の測定によつて明確に制御することができる。一般に、結晶化は 1 ~ 3 時間、特に 1 ~ 2 時間で終了し、結晶化温度は、70 ~ 100℃、特に 80 ~ 95℃ であるべきである。

結晶化工程の終結時に、さらに攪拌しながら特に迅速に冷却して、50℃ への冷却が結晶化時間の 30% を越えないようにする。この手段は、結晶化工程の間結晶の後成長がほとんど行

なわれないので、単なる予防手段であつて必要條件ではない。

有利に組成  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  を有する形成せる結晶性珪酸アルミニウムナトリウムは、引抜き戸過によつて母液と分離する。該母液は、原料溶液の製造に使用することができる。戸別した生成物は、流出する洗浄水が pH 値 10 ~ 11 を有するまで洗浄する。その後慎重な乾燥を行なうが、該乾燥は 18 ~ 22% の残存含水量が生じるように制御する。

#### 例 1

モル組成  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 6.2$  及び  $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 2.8$  のアルミン酸ナトリウム溶液 4.46 kL ならびにモル組成  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0.83$  及び  $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 13.4$  の珪酸ナトリウム溶液 0.54 kL を 90℃ に加熱した。7 分以内に前記した量比でこの両溶液を、ホーゼン管（逆 Y 字形管）中で高い乱流下にできるだけ強く混和した。反応器中に入る沈殿懸濁液を最初から底近くのローラ攪拌機（直径 55.0 mm、反応器の内径 1700

mm）により 240 rpm で運動状態に維持した。90℃ での結晶化時間 75 分後に、約 20 分間で 50℃ に冷却した。戸別した生成物を、流出する戸液が pH 値 10.7 を示すまで洗浄した。乾燥は、空気循環乾燥器中で 80℃ で行なつた。

得られる生成物は次の特性を有していた：

ゼオライト A	結晶度 86.4%
カルシウム結合能	186 mg CaO/g 無水物質
（西ドイツ国特許公開公報第 2412837 号、第 27 頁によつて測定）	
粒度分布	< 15 $\mu$ 99%
	< 10 $\mu$ 98%
	< 3 $\mu$ 50%
	< 1 $\mu$ 3%

湿潤性

18 秒以下

湿潤性の試験：乾燥した珪酸アルミニウムアルカリ 1 g を乳鉢中で磨砕し、目幅 100.0  $\mu$  を有する篩を通して水 600 ml を満たしたビーカ一の表面上に加える。珪酸アルミニウムが完全

に水で濡れる時間を測定し、湿潤性の尺度として記載する。

比較として公知のモレキュラーシープは次の湿潤時間を有する：

	湿潤時間
西ドイツ国特許公開公報第 2510675 号による未処理のモレキュラーシープ	> 10 分
西ドイツ国特許公開公報第 2510675 号によるゼオライト A + $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	120 秒
西ドイツ国特許公開公報第 2510741 号によるゼオライト A + トリポリ燐酸ナトリウム	110 秒
西ドイツ国特許公開公報第 2510742 号によるゼオライト A + 酒石酸	20 秒
西ドイツ国特許公開公報第 2510676 号によるゼオライト A + ペンタエリトリット	50 秒

#### 例 2

例 1 に記載した溶液を、同じく記載した量で調製し、90℃ に加熱し、反応器に入れる前に所定の不変量比で 6 分間混和した。乱流は、例 1 に比して  $\frac{1}{3}$  だけ大きい横断面を有するホーゼン管を使用して減少させた。溶液を注入し

た後に 90 分間 90℃ で 240 rpm で撹拌しながら結晶させた。その後の経過は例 1 に一致する。次の特性を有する生成物が生じた：

ゼオライト A	結晶度 90.3%
カルシウム結合能	180 mg CaO/g 無水物質
粒度分布	< 15 $\mu$ 99%
	< 10 $\mu$ 99%
	< 4 $\mu$ 50%
	< 1 $\mu$ 2%

湿潤性：

18 秒以下

これから、混合強さの減少により粒径が大きい値の方へ移動することが認められる。

#### 例 3

2 つの溶液の組成及び量は例 1 のものに一致し、混合強さ及び沈殿時間は例 2 のものに一致した。反応器中で 20 rpm で撹拌した。結晶化は、温度 90℃ で 10.5 分であつた。生成物の後処理は例 1 に記載した様に行なつた。

得られた生成物：

ゼオライト A	結晶度 96.4%
---------	-----------

カルシウム結合能 172 時  $\text{CaO}/g$  無水物質

粒度分布

< 15 $\mu$	99%
< 10 $\mu$	97%
< 3.2 $\mu$	50%
< 1 $\mu$	1%

湿潤性： 18 秒以下

結晶化時間の延長は、粒子を粗大化しないで、結晶度の増加を惹起するにすぎない。

代理人 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ  
(ほか1名)